

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juli 2001 (19.07.2001)

PCT

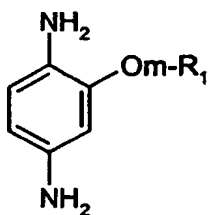
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/51019 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A61K 7/13** (74) Gemeinsamer Vertreter: **WELLA AKTIENGESSELLSCHAFT**; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP00/12847**
- (22) Internationales Anmeldedatum:
16. Dezember 2000 (16.12.2000)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:
100 00 460.1 7. Januar 2000 (07.01.2000) **DE**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **WELLA AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE]; RP, Berliner Allee 65, 64274 Darmstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRAUN, Hans-Jürgen** [DE/CH]; Kapellacker 10D, CH-3182 Überstorf (CH).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

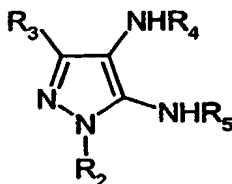
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: MEANS AND METHOD FOR DYING KERATINIC FIBRES

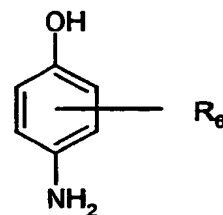
(54) Bezeichnung: MITTEL UND VERFAHREN ZUR FÄRBUNG KERATINISCHER FASERN



(I)



(II)



(III)

(57) Abstract: The invention relates to a means for dyeing keratin fibres on the basis of a combination consisting of a developing substance and a coupling substance. Said means is characterised in that said means contains 3-(2,4-diaminophenoxy)-1-propanol as the coupling substance and a p-phenylene diamine derivative of general formula (I) and/or a 4,5-diamino-1H-pyrazol derivative according to general formula (II) and/or a p-amino phenol derivative of general formula (III) as the developing substance, whereby said p-phenylene diamine derivative is monosubstituted on the benzole ring. The invention also relates to a method for oxydatively dyeing hair and to the use of said means.

(57) Zusammenfassung: Mittel zur Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es als Kupplersubstanz 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und als Entwicklersubstanz ein am Benzolring monosubstituiertes p-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I), und/oder ein 4,5-Diamino-1H-Pyrazolderivat gemäss der allgemeinen Formel (II) und/oder ein p-Aminophenolderivat der allgemeinen Formel (III), enthält, sowie ein Verfahren zum oxidativen Färben von Haaren und Verwendung dieses Mittels.

WO 01/51019 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

B e s c h r e i b u n g

Mittel und Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Färbung von keratinischen Fasern, insbesondere von menschlichen Haaren, mit einem Gehalt an 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol sowie mindestens einem p-Phenylendiaminderivat, 4,5-Diamino-1H-pyrazolderivat oder p-Aminophenolderivat sowie ein Verfahren zur Färbung keratinischer Fasern.

Auf dem Gebiet der Haarfärbung haben Oxidationsfarbstoffe eine wesentliche Bedeutung erlangt. Die Färbung entsteht hierbei durch Reaktion bestimmter Entwicklersubstanzen mit bestimmten Kupplersubstanzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels.

An Oxidationsfarbstoffe, die zur Färbung menschlicher Haare verwendet werden sollen, sind zahlreiche besondere Anforderungen gestellt. Die Farbstoffe müssen in toxikologischer und dermatologischer Hinsicht unbedenklich sowie nicht sensibilisierend sein und Färbungen in der gewünschten Intensität ermöglichen.

Die Haarfärbungen sollen für mindestens vier bis sechs Wochen stabil bleiben. Es wird auch erwartet, daß die Haarfärbungen bei der Anwendung von weiteren kosmetischen Behandlungen wie Shampooieren oder Haarumformung stabil bleiben. Im weiteren sollen die Haarfärbungen auch stabil sein gegen äußere Einwirkungen wie Licht und Wetter sowie gegenüber Schweiß oder mechanischem Abrieb.

Außerdem ist es erforderlich, daß durch Kombination geeigneter Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen eine breite Palette verschiedener Farbnuancen erzeugt werden kann.

Ein besonderes Problem stellt die Erzeugung von stabilen blauen und rötlichen Farbtönen dar. Blaufärbende Haarfarbkuppler werden zusammen mit gelben und roten Farbkomponenten zur Erzeugung von natürlich wirkenden Haarfärbungen benötigt. Modische rötliche Haarfärbungen werden dagegen durch Verwendung eines Überschusses an roten Farbkomponenten erzeugt.

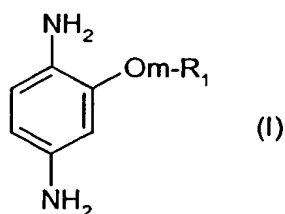
Die Stabilität der Haarfärbungen sowohl im Blaubereich als auch im Rotbereich läßt bei herkömmlichen Haarfärbemitteln besonders hinsichtlich der Einwirkung von organischen Säuren beziehungsweise Schweiß jedoch noch viele Wünsche offen.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß mit einer Kombination bestehend aus der Kupplersubstanz 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und mindestens einer Entwicklersubstanz aus der Gruppe bestehend aus bestimmten p-Phenylendiaminderivaten, 4,5-Diamino-1H-pyrazolderivaten und p-Aminophenolderivaten Haarfärbemittel erhalten werden, die neben einer hervorragenden Waschstabilität und Lichtstabilität eine gegenüber dem Stand der Technik wesentlich verbesserte Stabilität gegenüber der Einwirkung von organischen Säuren beziehungsweise Schweiß aufweisen.

Die Darstellung von 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol-dihydrochlorid sowie dessen Verwendung in Haarfärbemitteln ist aus der US-PS 4 259 261 und US-PS 4 329 504 bekannt.

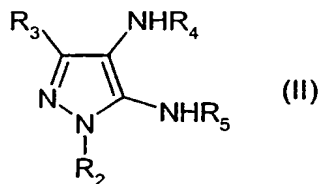
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mittel zur Färbung von Keratinfasern, insbesondere menschlichen Haaren, auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es als Kupplersubstanz 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und als Entwicklersubstanz

- ein am Benzolring monosubstituiertes p-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I),



worin m gleich 0 oder 1 ist und R_1 eine geradkettigen oder verzweigten C_3 - C_6 -Alkylrest, einen geradkettigen oder verzweigten Monohydroxy- (C_1-C_6) -alkylrest oder Polyhydroxy- (C_2-C_6) -alkylrest, einen geradkettigen oder verzweigten Mono- (C_2-C_6) -alkoxy- (C_2-C_6) -alkylrest oder Poly- (C_2-C_6) -alkoxy- (C_2-C_6) -alkylrest oder eine carbozyklischen oder heterozyklische, substituierte oder unsubstituierte, aromatische Verbindung darstellt; und/oder

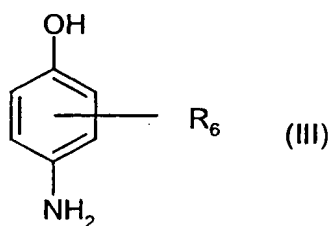
- ein 4,5-Diamino-1H-Pyrazolderivat gemäß der allgemeinen Formel (II)



worin R_2 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_6 -Alkylrest, einen geradkettigen oder verzweigten Monohydroxy- (C_1-C_6) -alkylrest oder Polyhydroxy- (C_2-C_6) -alkylrest oder einen unsubstituierten oder am Aromaten substituierten Benzylrest darstellen, und R_3 gleich einem geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_6 -Alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Monohydroxy- (C_1-C_6) -alkylrest oder Polyhydroxy- (C_2-C_6) -alkylrest, einem geradkettigen oder

verzweigten Mono-(C₂-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-alkylrest oder Poly-(C₂-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-alkylrest oder einer carbozyklischen oder heterozyklischen, substituierten oder unsubstituierten, aromatischen Verbindung ist, und/oder

- ein p-Aminophenolderivat der allgemeinen Formel (III)



worin R₆ gleich einem geradkettigen oder verzweigten C₁-C₆-Alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Monohydroxy-(C₁-C₆)-alkylrest oder Polyhydroxy-(C₂-C₆)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Mono-(C₂-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-alkylrest oder Poly-(C₂-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Amino-(C₂-C₆)-Alkylrest oder einer carbozyklischen oder heterozyklischen, substituierten oder unsubstituierten, aromatischen Verbindung ist, enthält.

Bevorzugte p-Phenylendiaminderivate der Formel (I) sind 2-Propyl-p-phenylendiamin, 2-(Hydroxymethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(3-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(Methoxymethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2,5-Diaminobiphenyl, 2-(2-Thienyl)-p-phenylendiamin, 2-(3-Thienyl)-p-phenylendiamin und 3-(2,5-Diaminophenyl)pyridin.

Bevorzugte Pyrazolderivate der Formel (II) sind 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol,

4,5-Diamino-1-((4-methylphenyl)methyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-pyrazol und 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-1H-pyrazol.

Bevorzugte p-Aminophenolderivate der Formel (III) sind 3-Methyl-p-amino-phenol, 2-Aminomethyl-p-amino-phenol, 2-Hydroxymethyl-p-amino-phenol, 3-Hydroxymethyl-p-amino-phenol, 2-Phenyl-p-aminophenol, 2-(2-Thienyl)-p-aminophenol, 2-(3-Thienyl)-p-aminophenol, 3-(2-Thienyl)-p-aminophenol und 3-(3-Thienyl)-p-aminophenol.

Zur Abrundung des Farbergebnisses sowie zur Erzeugung von speziellen Farbeffekten können den erfindungsgemäßen Kombinationen weitere Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen sowie direktziehende Farbstoffe zugesetzt werden.

Als Entwicklersubstanzen können beispielsweise die folgenden Verbindungen genannt werden: 1,4-Diaminobenzol; 1,4-Diamino-2-methylbenzol; 1,4-Diamino-2,6-dimethylbenzol; 2,5-Diamino-1,3-diethylbenzol, 1,4-Diamino-2,5-dimethylbenzol; 1,4-Diamino-2,3-dimethylbenzol; 2-Chlor-1,4-diamino-benzol; 1-(Aminomethyl)-2,5-diaminobenzol, 2-(2-(Acetylamino)ethoxy)-1,4-diaminobenzol, 4-Phenylamino-anilin; 4-Dimethylamino-anilin; 4-(Dipropylamino)anilin; 4-Diethylamino-anilin; 4-(Ethyl(2-hydroxyethyl)amino)anilin; 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-anilin; 4-(Di(2-hydroxyethyl)amino)-2-methylanilin; 4-((2-Methoxyethyl)amino)-anilin; 4-((3-Hydroxypropyl)amino)-anilin; 4-((2,3-Dihydroxypropyl)-amino)anilin; 1,3-Bis-((4-aminophenyl)(2-hydroxyethyl)amino)-2-propanol; 1,4-Di((4-Aminophenyl)amino)butan; 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaoctan; 4-Aminophenol; 4-Amino-3-fluorphenol; 4-Methylamino-phenol; 4-Amino-2-(aminomethyl)-phenol; 4-Amino-2-(hydroxymethyl)-

phenol; 4-Amino-2-fluorphenol; 4-Amino-2-((2-hydroxyethyl)amino)methylphenol; 4-Amino-2-methylphenol; 4-Amino-2-(methoxymethyl)-phenol; 4-Amino-2-(2-hydroxyethyl)-phenol; 5-Amino-salicylsäure; 2,5-Diaminopyridin; 2,4,5,6-Tetraamino-pyrimidin und 2,5,6-Triamino-4(1H)-pyrimidon.

Als Kupplersubstanzen können beispielsweise die folgenden Verbindungen genannt werden: 2,6-Diamino-pyridin, 2-Amino-4-[(2-hydroxyethyl)amino]-anisol, 2,4-Diamino-1-fluor-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-methoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-ethoxy-5-methyl-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-5-methyl-benzol, 2,4-Di[(2-hydroxyethyl)amino]-1,5-dimethoxy-benzol, 2,3-Diamino-6-methoxy-pyridin, 3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)-pyridin, 2,6-Diamino-3,5-dimethoxy-pyridin, 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin, 1,3-Diamino-benzol, 2,4-Diamino-1-(2-hydroxyethoxy)-benzol, 2,4-Diamino-1,5-di(2-hydroxyethoxy)-benzol, 1-(2-Aminoethoxy)-2,4-diamino-benzol, 2-Amino-1-(2-hydroxyethoxy)-4-methylamino-benzol, 2,4-Diaminophenoxy-essigsäure, 3-[Di(2-hydroxyethyl)amino]-anilin, 4-Amino-2-di[(2-hydroxyethyl)amino]-1-ethoxy-benzol, 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-anilin, 3-[(2-Aminoethyl)amino]-anilin, 1,3-Di(2,4-diaminophenoxy)-propan, Di(2,4-diaminophenoxy)-methan, 1,3-Diamino-2,4-dimethoxy-benzol, 2,6-Bis(2-hydroxyethyl)amino-toluol, 4-Hydroxyindol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, 5-Amino-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-fluor-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methyl-phenol, 5-Amino-4-ethoxy-2-methyl-phenol, 3-Amino-2,4-dichlor-phenol, 5-Amino-2,4-dichlor-phenol, 3-Amino-2-methyl-phenol, 3-Amino-2-chlor-6-methyl-phenol, 3-Amino-phenol, 2-[(3-Hydroxyphenyl)amino]-acetamid, 5-[(2-Hydroxyethyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)amino]-phenol, 3-[(2-Methoxyethyl)amino]-phenol, 5-Amino-2-ethyl-phenol, 2-(4-Amino-2-hydroxyphenoxy)-ethanol, 5-[(3-Hydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol,

3-[(2,3-Dihydroxypropyl)amino]-2-methyl-phenol, 3-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-2-methyl-phenol, 2-Amino-3-hydroxy-pyridin, 5-Amino-4-chlor-2-methyl-phenol, 1-Naphthol, 1,5-Dihydroxy-naphthalin, 1,7-Dihydroxy-naphthalin, 2,3-Dihydroxy-naphthalin, 2,7-Dihydroxy-naphthalin, 2-Methyl-1-naphthol-acetat, 1,3-Dihydroxy-benzol, 1-Chlor-2,4-dihydroxy-benzol, 2-Chlor-1,3-dihydroxy-benzol, 1,2-Dichlor-3,5-dihydroxy-4-methyl-benzol, 1,5-Dichlor-2,4-dihydroxy-benzol, 1,3-Dihydroxy-2-methyl-benzol, 3,4-Methylendioxy-phenol, 3,4-Methylendioxy-anilin, 5-[(2-Hydroxyethyl)-amino]-1,3-benzodioxol, 6-Brom-1-hydroxy-3,4-methylendioxy-benzol, 3,4-Diamino-benzoesäure, 3,4-Dihydro-6-hydroxy-1,4(2H)-benzoxazin, 6-Amino-3,4-dihydro-1,4(2H)-benzoxazin, 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon, 5,6-Dihydroxy-indol, 5,6-Dihydroxy-indolin, 5-Hydroxy-indol, 6-Hydroxy-indol, 7-Hydroxy-indol und 2,3-Indolindion.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Färbemittel zusätzlich andere Farbkomponenten, wie zum Beispiel 2-Aminophenol, 2-Amino-6-methylphenol oder 2-Amino-5-methylphenol, enthalten.

Als direktziehenden Farbstoffe können beispielsweise die folgenden Verbindungen genannt werden: 4-[(4'-Aminophenyl)-(4'imino-2'',5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510), 4-[(4'-Amino-3'-methyl-phenyl)-(4''-imino-3''-methyl-2'',5''cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methyl-aminobenzol monohydrochlorid (C.I. 42 520), 4-(2'-Hydroxy-ethyl)amino-nitrotoluol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitrophenol, 4-Chlor-N-(2-hydroxyethyl)-2-nitroanilin, 5-Chlor-2-hydroxy-4-nitroanilin, 2-Amino-4-chlor-6-nitrophenol, 1-[(2'-Ureidoethyl)amino]-4-nitrobenzol, 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805), 1,4-Diamino-anthrachinon und 1,4,5,8-Tetraamino-anthrachinon.

Besonders bevorzugt sind Haarfärbemittel, welche eine der folgenden erfindungsgemässen Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombinationen enthalten:

- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(1-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-Propyl-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(3-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(Methoxymethyl)-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2,5-Diaminobiphenyl;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Thienyl)-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(3-Thienyl)-p-phenylendiamin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 3-(2,5-Diaminophenyl)-pyridin;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol;

- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 4,5-Diamino-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 4,5-Diamino-1-((4-methylphenyl)methyl)-1H-pyrazol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-pyrazol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-1H-pyrazol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 3-Methyl-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-Aminomethyl-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-Phenyl-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Thienyl)-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(3-Thienyl)-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 3-(2-Thienyl)-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 3-(3-Thienyl)-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylen-diamin und 3-Methyl-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylen-diamin und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-Methyl-p-phenylen-diamin und 3-Methyl-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-Methyl-p-phenylen-diamin und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-Methoxymethyl-p-phenylen-diamin und 3-Methyl-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-Methoxymethyl-p-phenylen-diamin und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Thienyl)-p-phenylen-diamin und 3-Methyl-p-aminophenol;
- 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Thienyl)-p-phenylen-diamin

und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol;
 -3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2,5-Diamino-1,1'-biphenyl
 und 3-Methyl-p-aminophenol;
 -3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2,5-Diamino-1,1'-biphenyl
 und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol;
 -3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Hydroxyethoxy-p-phenylen-
 diamin und 3-Methyl-p-aminophenol;
 -3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und 2-(2-Hydroxyethoxy-p-phenylen-
 diamin und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol;
 -3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-
 p-phenylendiamin und 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol;
 -3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und p-Phenylendiamin und
 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol.

Die vorgenannten erfindungsgemässen Kombinationen können noch
 einen oder mehrere zusätzliche Kuppler, insbesondere Resorcin,
 2-Methylresorcin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol,
 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol oder 1-Naphthol, enthalten.

Selbstverständlich können die Kupplersubstanzen und Entwicklersubstan-
 zen sowie die anderen Farbkomponenten, sofern es Basen sind, auch in
 Form der physiologisch verträglichen Salze mit organischen oder anor-
 ganischen Säuren, wie beispielsweise Salzsäure oder Schwefelsäure, be-
 ziehungsweise - sofern sie aromatische OH-Gruppen besitzen - in Form
 der Salze mit Basen, zum Beispiel als Alkaliphenolate, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel enthält das 3-(2,4-Diamino-
 phenoxy)-1-propanol sowie die Verbindungen der Formel (I) bis (III)
 jeweils in einer Menge von etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, vorzugs-
 weise 0,01 bis 3,0 Gewichtsprozent, wobei die Gesamtmenge an

Entwicklersubstanzen und Kupplersubstanzen in dem erfindungsgemässen Mittel etwa 0,1 bis 10 Gewichtsprozent beträgt.

Darüber hinaus können in den Färbemitteln, falls diese zur Färbung von Haaren verwendet werden sollen, noch weitere übliche kosmetische Zusätze, beispielsweise Antioxidantien wie Ascorbinsäure, Thioglykolsäure oder Natriumsulfit, sowie Parfümöle, Komplexbildner, Netzmittel, Emulgatoren, Verdicker und Pflegestoffe enthalten sein.

Die Zubereitungsform des erfindungsgemässen Färbemittels kann beispielsweise eine Lösung, insbesondere eine wässrige oder wässrig-alkoholische Lösung, eine Creme, ein Gel, ein Aerosolschaum oder eine Emulsion sein, wobei die Verwendung in Form einer Creme, eines Geles oder einer Emulsion besonders bevorzugt ist. Ihre Zusammensetzung stellt eine Mischung der Farbstoffkomponenten mit den für solche Zubereitungen üblichen Zusätzen dar.

Übliche Zusätze in Lösungen, Cremes, Emulsionen oder Gelen sind zum Beispiel Lösungsmittel wie Wasser, niedere aliphatische Alkohole, beispielsweise Ethanol, Propanol oder Isopropanol, Glycerin oder Glykole wie 1,2-Propylenglykol, weiterhin Netzmittel oder Emulgatoren aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oder nichtionogenen oberflächenaktiven Substanzen wie zum Beispiel Fettalkoholsulfate, oxethylierte Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, Alkylbenzolsulfonate, Alkyltrimethylammoniumsalze, Alkylbetaine, oxethylierte Fettalkohole, oxethylierte Nonylphenole, Fettsäurealkanolamide und oxethylierte Fettsäureester ferner Verdicker wie höhere Fettalkohole, Stärke, Cellulosederivate, Petrolatum, Paraffinöl und Fettsäuren, sowie ausserdem Pflegestoffe wie kationische Harze, Lanolinderivate, Cholesterin,

Pantothensäure und Betain. Die erwähnten Bestandteile werden in den für solche Zwecke üblichen Mengen verwendet, zum Beispiel die Netzmittel und Emulgatoren in Konzentrationen von etwa 0,5 bis 30 Gewichtsprozent, die Verdicker in einer Menge von etwa 0,1 bis 25 Gewichtsprozent und die Pflegestoffe in einer Konzentration von etwa 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent.

Je nach Zusammensetzung kann das erfindungsgemäße Färbemittel schwach sauer, neutral oder alkalisch reagieren. Insbesondere weist es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 auf, wobei die basische Einstellung vorzugsweise mit Ammoniak erfolgt. Es können aber auch organische Amine, zum Beispiel Monoethanolamin und Triethanolamin, oder auch anorganische Basen wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid Verwendung finden. Für eine pH-Einstellung im sauren Bereich kommen anorganische oder organische Säuren, zum Beispiel Phosphorsäure, Essigsäure Zitronensäure oder Weinsäure, in Betracht.

Für die Anwendung zur oxidativen Färbung von Haaren vermischt man das vorstehend beschriebene Färbemittel unmittelbar vor dem Gebrauch mit einem Oxidationsmittel und trägt eine für die Haarfärbebehandlung ausreichende Menge, je nach Haarfülle, im allgemeinen etwa 60 bis 200 Gramm, dieses Gemisches auf das Haar auf.

Als Oxidationsmittel zur Entwicklung der Haarfärbung kommen hauptsächlich Wasserstoffperoxid oder dessen Additionsverbindungen an Harnstoff, Melamin, Natriumborat oder Natriumcarbonat in Form einer 3- bis 12prozentigen, vorzugsweise 6prozentigen, wässrigen Lösung, aber auch Luftsauerstoff in Betracht. Wird eine 6prozentige Wasserstoffperoxid-Lösung als Oxidationsmittel verwendet, so beträgt das Gewichtsverhältnis zwischen Haarfärbemittel und Oxidationsmittel 5:1 bis 1:2,

vorzugsweise jedoch 1:1. Größere Mengen an Oxidationsmittel werden vor allem bei höheren Farbstoffkonzentrationen im Haarfärbemittel, oder wenn gleichzeitig eine stärkere Bleichung des Haares beabsichtigt ist, verwendet. Man läßt das Gemisch bei 15 bis 50 Grad Celsius etwa 10 bis 45 Minuten lang, vorzugsweise 30 Minuten lang, auf das Haar einwirken, spült sodann das Haar mit Wasser aus und trocknet es. Gegebenenfalls wird im Anschluß an diese Spülung mit einem Shampoo gewaschen und eventuell mit einer schwachen organischen Säure, wie zum Beispiel Zitronensäure oder Weinsäure, nachgespült. Anschließend wird das Haar getrocknet.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel zeichnet sich durch eine ausgezeichnete physiologische Verträglichkeit aus und ermöglicht Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Lichtechtheit, Waschechtheit und Reibeechtheit sowie die Stabilität gegenüber der Einwirkung von Säuren beziehungsweise der Absonderung von Schweiß anbetrifft. Weiterhin hat sich gezeigt, dass solche Kombinationen, welche das Sulfatsalz des 3-(2,4-Di-aminophenoxy)-1-propanols enthalten, besonders stabile Haarfärbungen ergeben. Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel je nach Art und Zusammensetzung der Farbkomponenten eine breite Palette verschiedener Farbnuancen, welche sich von blonden über braune, purpurne, violette bis hin zu blauen und schwarzen Farbtönen erstreckt. Hierbei zeichnen sich die Farbtöne durch ihre besondere Farbintensität aus. Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

B e i s p i e l e

Synthesebeispiel

Beispiel 1: Herstellung von 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol-sulfat

10 g 2,4-Dinitro-1-(3-hydroxypropoxy)-benzol werden in 100 ml Ethanol an 1 g Palladium 10% bei 5 bar Wasserstoffdruck hydriert. Nach 6 Stunden wird der Katalysator unter Inertgas entfernt und die erhaltene Lösung in 50 ml Tetrahydrofuran/3 ml konz. Schwefelsäure eingerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und 1 Stunde bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran suspendiert. Absaugen und Trocknen liefert 6,5 g eines farblosen Produkts mit einem Schmelzpunkt von 190 bis 192 °C.

¹H-NMR (DMSO): 1,83 ppm (dt, $^3J_{HH} = 6,1$ Hz, $^3J_{HH} = 6,4$ Hz, 2H);
 3,57 ppm (t, $^3J_{HH} = 6,1$ Hz, 2H); 3,99 ppm (t, $^3J_{HH} = 6,4$ Hz, 2H);
 6,45 ppm (dd, $^3J_{HH} = 8,4$ Hz, $^4J_{HH} = 2,6$ Hz, 1H); 6,58 ppm (d, $^4J_{HH} = 2,6$ Hz, 1H); 6,82 ppm (d, $^3J_{HH} = 8,4$ Hz, 1H); 9,4 ppm (s, breit, 3H)

Beispiele für Färbemittel**Beispiele 2 - 21: Haarfärbelösungen mit einem basischen pH-Wert**

10,00 g Ethanol
10,00 g Natriumlaurylethersulfat, 28%ige Lösung in Wasser
10,00 g Ammoniak 25%ige wässrige Lösung
0,30 g Ascorbinsäure
0,70 g 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol-sulfat
X g Entwicklersubstanz gemäß Tabelle 1
ad 100,00 g Wasser, entmineralisiert

Vor der Anwendung werden 10 Gramm der vorstehenden Haarfärbelösung mit 10 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung gemischt. Das so enthaltene Oxidationshaarfärbemittel, das einen pH-Wert zwischen 9 und 11 aufweist, wird anschliessend in der erforderlichen Menge auf gebleichte Haare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird mit einem Farbpflegeshampoo gewaschen, gespült und getrocknet. Die erhaltenen Farbnuancen und Farbtintensitäten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Haarfärbeispiele 2 – 21

Beispiel Nr.	Entwicklersubstanz X	X g	Farbton
2	2-Propyl-p-phenylendiamin	0,38	blau
3	2-(Hydroxymethyl)-p-phenylendiamin	0,35	dunkelblau
4	2-(1-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin	0,38	violettstichig blau
5	2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin	0,38	dunkelblau
6	2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin	0,42	blau
7	2-(Methoxymethyl)-p-phenylendiamin	0,42	violettstichig blau
8	2-(2-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin	0,42	blau schwarz
9	2-(3-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin	0,42	blau
10	2-(2-Thienyl)-p-phenylendiamin	0,48	grünstichig blau
11	4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol	0,28	purpurrot
12	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol	0,36	purpurrot
13	4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol	0,35	purpurrot
14	4,5-Diamino-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol	0,47	purpurrot
15	4,5-Diamino-1-((4-methylphenyl)methyl)- 1H-pyrazol	0,51	purpurrot
16	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl- 1H-pyrazol	0,39	violett
17	4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-1H-pyrazol	0,47	blau violett
18	2-Methyl-4-aminophenol	0,31	purpur
19	3-Methyl-4-aminophenol	0,31	purpurrot
20	2-Hydroxymethyl-4-aminophenol	0,35	rosérot
21	3-Hydroxymethyl-4-aminophenol	0,35	rosé

Beispiele 22 - 31: Haarfärbecreme, basisch

15,00 g	Cetylstearylalkohol 50/50
5,00 g	Glycerinmonostearat
10,00 g	Natriumlaurylathersulfat, 28%ige wässrige Lösung
0,30 g	Natriumsulfit
5,00 g	Ammoniak, 25%ige wässrige Lösung
X g	Farbstoff gemäß Tabelle 3
ad 100,00 g	Wasser, entmineralisiert

Unmittelbar vor der Anwendung wird die vorstehende Färbecreme mit 100 Gramm einer 6%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung vermischt. Das so erhaltene Oxidationshaarfärbemittel wird anschliessend in der notwendigen Menge auf mittelblonde Naturhaare aufgetragen. Nach einer Einwirkungszeit von 30 Minuten bei 40 °C wird das Haar mit lauwarmem Wasser gespült und sodann getrocknet.

Tabelle 2: Färbeergebnisse der Beispiele 22 – 31

Beispiel Nr.	Färbung
22	braun schwarz
23	blau schwarz
24	rotbraun
25	blau schwarz
26	granatrot
27	rotbraun
28	violettstichig schwarz
29	braun
30	violettstichig blau
31	dunkelbraun

Tabelle 3: Haarfärbebeispiele 22 – 31 (alle Mengenangaben in Gramm/100 g Färbemittel)

Farbstoff / Beispiel Nr.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol-sulfat	1,6		0,02			0,1	0,6	0,6	0,3	0,05
3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol-dihydrochlorid		1,4		0,8	0,6					
2-Methoxymethyl-p-phenylendiamin-dihydrochlorid		0,1		1,0						
2-Methyl-p-phenylendiamin-sulfat	0,1	1,0								1,0
2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat		0,1					1,0			
2-Aminomethyl-p-phenylendiamin-dihydrochlorid		0,05				0,3		1,5		
4-Amino-3-methyl-phenol		0,3				0,3				
4,5-Diamino-1-((4-methylphenyl)methyl)-1H-pyrazol-sulfat	1,5						0,05		0,2	
4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-1H-pyrazol-sulfat	0,05		0,1		0,6		0,3			
4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol-sulfat	0,03					0,02				
5-((2-Hydroxyethyl)amino)-2-methoxy-anilin-sulfat	0,01		0,02							
1-(2-Hydroxyethylamino)-3,4-methylenedioxybenzol	0,2									
Resorcin		0,3		0,2				0,6		0,3
2-Methylresorcin	0,05	0,05				0,1		0,1		0,2
5-Amino-2-methylphenol	0,05	0,05		0,2						
3-Amino-phenol	0,3	0,06		0,1			0,3	0,1		0,1

Tabelle 3: (Fortsetzung)

Farbstoff / Beispiel Nr.	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
2-Amino-6-chlor-4-nitro-phenol	0,1		0,05					0,2		
2-Chlor-6-(ethylamino)-4-nitro-phenol	0,1		0,05					0,1		
p-Phenylendiamin		0,5				0,05				
2-(1-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin		0,02		0,3						
2-(2,4-Diaminophenoxy)-ethanol-sulfat		0,05	0,05		0,05					
N,N-Bis(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin-sulfat	0,1			0,2		0,05			1,0	
4-Aminophenol		0,02								
2,4-Diamino-1-fluor-5-methylbenzol-sulfat					0,05					
3-Amino-6-methoxy-2-(methylamino)pyridin * 2HCl		0,1								
N-(3-(Dimethylamino)phenyl)-harnstoff			0,05		0,1			0,01		
5-Amino-6-chlor-o-kresol		0,1	0,05		0,05	0,2	0,1			
1-Naphthol	0,08			0,1		0,05			0,6	
1-Acetoxy-2-methyl-naphthalin	0,02									
4-Chlorresorcin		0,1						0,02		0,2
Sesamol		0,05						0,02		0,1
6-Amino-m-kresol	0,05									
2,6-Diamino-3-pyridin-3-yl-azo-pyridin	0,01			0,03		0,05		0,02		0,02

B ispiel 32: Vergleichsversuche

Zum Nachweis der besseren Säurestabilität/Schweißstabilität der mit den erfindungsgemässen Haarfärbemitteln erhaltenen Färbungen wurden Haare, die mit einem erfindungsgemässen Mittel (Beispiel A-D) beziehungsweise einem nicht-erfindungsgemässen Mittel (Beispiel A'-D') gefärbt wurden, mit einer mit Milchsäure auf pH 3,2 eingestellten Lösung von 10% Natriumchlorid, 1% Dikaliumhydrogenphosphat und 0,25% Histidin 48 Stunden lang bei 37 °C behandelt. Die Haare wurden anschliessend mit Wasser ausgespült und getrocknet.

Der erhaltene Farbton wurde anschliessend jeweils mit einem Farbmessgerät der Firma Minolta, Typ Chromameter II, im Lab-System gemessen und mit den entsprechenden Farbmesswerten der gefärbten Haare vor der Säurebehandlung verglichen. Hierbei steht der L-Wert für die Helligkeit (das heisst je geringer der L-Wert ist, umso grösser ist die Farbintensität), während der a-Wert ein Mass für den Rotanteil ist (das heisst je grösser der a-Wert ist, umso grösser ist der Rotanteil). Der b-Wert ist ein Mass für den Blauanteil der Farbe, wobei der Blauanteil umso grösser ist, je negativer der b-Wert ist.

Als Mass für den Stabilität der Färbung wurde die Gesamtfarbänderung ΔE der Haarsträhnen bei der Behandlung mit Säure nach folgender Formel ermittelt:

$$\Delta E = \sqrt{(L_0 - L_s)^2 + (a_0 - a_s)^2 + (b_0 - b_s)^2}$$

- L_0 : Helligkeit vor der Behandlung
- L_s : Helligkeit nach der Behandlung
- a_0 : Rot-Grün-Wert vor der Behandlung
- a_s : Rot-Grün-Wert nach der Behandlung
- b_0 : Gelb-Blau-Wert vor der Behandlung
- b_s : Gelb-Blau-Wert nach der Behandlung

Haarfärbemittel

10,00 g Ethanol
 10,00 g Natriumlaurylethersulfat, 28%ige Lösung in Wasser
 10,00 g Ammoniak 25%ige wässrige Lösung
 0,30 g Ascorbinsäure
 2,5 mmol Kupplersubstanz gemäß Tabelle 4
 2,5 mmol Entwicklersubstanz gemäß Tabelle 4
 ad 100,00 g Wasser, entmineralisiert

Tabelle 4:

Beispiel	Kupplersubstanz	Entwicklersubstanz
A (erfindungsgemäss)	3-(2,4-Diaminophenoxy)- 1-propanol-dihydrochlorid	2-(2-Hydroxyethyl)- p-phenylendiaminsulfat
A'	2-(2,4-Diaminophenoxy)- ethanol-dihydrochlorid	2-(2-Hydroxyethyl)- p-phenylendiaminsulfat
B (erfindungsgemäss)	3-(2,4-Diaminophenoxy)- 1-propanol-dihydrochlorid	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol-sulfat
B'	2-(2,4-Diaminophenoxy)- ethanol-dihydrochlorid	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol-sulfat
C (erfindungsgemäss)	3-(2,4-Diaminophenoxy)- 1-propanol-sulfat	2-(2-Hydroxyethyl)- p-phenylendiaminsulfat
C'	2-(2,4-Diaminophenoxy)- ethanol-sulfat	2-(2-Hydroxyethyl)- p-phenylendiaminsulfat
D (erfindungsgemäss)	3-(2,4-Diaminophenoxy)- 1-propanol-sulfat	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol-sulfat
D'	2-(2,4-Diaminophenoxy)- ethanol-sulfat	4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)- 1H-pyrazol-sulfat

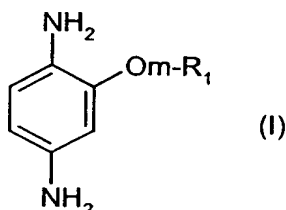
Tabelle 5: Farbmesswerte

Bei- spiel	L₀	a₀	b₀	L_s	a_s	b_s	ΔE
A	17,16	+3,73	-8,88	25,02	+6,52	-5,52	9,0
A'	16,01	+2,30	-5,20	24,40	+7,45	-5,12	9,8
B	19,67	+24,27	+4,52	28,00	+25,69	+5,51	8,5
B'	19,47	+23,84	+4,13	33,25	+29,40	+5,21	14,9
C	15,66	+1,66	-3,48	21,80	+6,12	-2,58	7,6
C'	17,03	+2,96	-6,86	27,01	+6,21	-3,55	11,0
D	19,72	+24,21	+4,44	25,57	+27,65	+4,84	6,8
D'	20,45	+29,76	+5,31	30,85	+30,02	+3,75	10,5

Alle Prozentangaben stellen soweit nicht anders angegeben Gewichtspro-
zente dar.

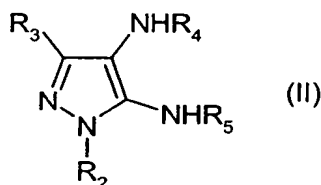
Patentansprüche

1. Mittel zur Färbung von Keratinfasern auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es als Kupplersubstanz 3-(2,4-Diaminophenoxy)-1-propanol und als Entwicklersubstanz
- ein am Benzolring monosubstituiertes p-Phenylendiaminderivat der allgemeinen Formel (I),



worin m gleich 0 oder 1 ist und R_1 eine geradkettigen oder verzweigten C_3 - C_6 -Alkylrest, einen geradkettigen oder verzweigten Monohydroxy- (C_1-C_6) -alkylrest oder Polyhydroxy- (C_2-C_6) -alkylrest, einen geradkettigen oder verzweigten Mono- (C_2-C_6) -alkoxy- (C_2-C_6) -alkylrest oder Poly- (C_2-C_6) -alkoxy- (C_2-C_6) -alkylrest oder eine carbozyklischen oder heterozyklische, substituierte oder unsubstituierte, aromatische Verbindung darstellt; und/oder

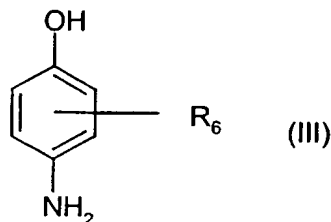
- ein 4,5-Diamino-1H-Pyrazolderivat gemäß der allgemeinen Formel (II)



worin R_2 , R_4 und R_5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_6 -Alkylrest, einen geradkettigen oder verzweigten Monohydroxy- (C_1-C_6) -alkylrest oder Polyhydroxy- (C_2-C_6) -alkylrest oder einen unsubstituierten oder am Aromaten substituierten Benzylrest darstellen, und R_3 gleich einem geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_6 -Alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Monohydroxy- $(C_1$ -

C₆)-alkylrest oder Polyhydroxy-(C₂-C₆)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Mono-(C₂-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-alkylrest oder Poly-(C₂-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-alkylrest oder einer carbozyklischen oder heterozyklischen, substituierten oder unsubstituierten, aromatischen Verbindung ist, und/oder

- ein p-Aminophenolderivat der allgemeinen Formel (III)



worin R₆ gleich einem geradkettigen oder verzweigten C₁-C₆-Alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Monohydroxy-(C₁-C₆)-alkylrest oder Polyhydroxy-(C₂-C₆)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Mono-(C₂-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-alkylrest oder Poly-(C₂-C₆)-alkoxy-(C₂-C₆)-alkylrest, einem geradkettigen oder verzweigten Amino-(C₂-C₆)-Alkylrest oder einer carbozyklischen oder heterozyklischen, substituierten oder unsubstituierten, aromatischen Verbindung ist, enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das p-Phenylendiaminderivat der Formel (I) ausgewählt ist aus 2-Propyl-p-phenylendiamin, 2-(Hydroxymethyl)-p-phenylendiamin, 2-(1-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2-Hydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(3-Hydroxypropyl)-p-phenylendiamin, 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(Methoxymethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2-Methoxyethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2-Hydroxyethoxy)-p-phenylendiamin, 2,5-Diaminobiphenyl, 2-(2-Thienyl)-p-phenylendiamin, 2-(3-Thienyl)-p-phenylendiamin und 3-(2,5-Diaminophenyl)pyridin.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das

Pyrazolderivat der Formel (II) ausgewählt ist aus 4,5-Diamino-1-methyl-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxy-ethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(1-methylethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(phenylmethyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-((4-methylphenyl)methyl)-1H-pyrazol, 4,5-Diamino-1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-1H-pyrazol und 4,5-Diamino-1-methyl-3-phenyl-1H-pyrazol.

4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das p-Aminophenolderivat der Formel (III) ausgewählt ist aus 3-Methyl-p-amino-phenol, 2-Aminomethyl-p-amino-phenol, 2-Hydroxymethyl-p-amino-phenol, 3-Hydroxymethyl-p-amino-phenol, 2-Phenyl-p-aminophenol, 2-(2-Thienyl)-p-aminophenol, 2-(3-Thienyl)-p-aminophenol, 3-(2-Thienyl)-p-aminophenol und 3-(3-Thienyl)-p-aminophenol.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich weitere Entwicklersubstanzen und/oder Kupplersubstanzen und/oder direktziehende Farbstoffe enthält.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es das 3-(2,4-Diamino-phenoxy)-1-propanol sowie die Verbindungen der Formel (I) bis (III) jeweils in einer Menge von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent enthält.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 6,8 bis 11,5 aufweist.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Haarfärbemittel ist.

9. Verfahren zum oxidativen Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass man vor der Anwendung ein Haarfärbemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einem Oxidationsmittel vermischt und auf das Haar aufträgt, bei einer Temperatur von 15 bis 50°C 10 bis 45 Minuten lang einwirken lässt, das Haar anschliessend mit Wasser ausspült, gegebenenfalls shampooont und sodann trocknet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In national Application No

PCT/EP 00/12847

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 99 29285 A (HENKEL KGAA ET AL.) 17 June 1999 (1999-06-17) page 9, paragraph 2 page 8, paragraph 2 - paragraph 3 claims 6,7</p> <p style="text-align: center;">--- -/-</p>	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 March 2001

Date of mailing of the international search report

04/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Alvarez Alvarez, C

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198031 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1980-54659C XP002163850 BRISTOL-MYERS CO.: "3-(2,4-Diaminophenoxy)-1,2-propane diol - useful as oxidation coupler for hair dyes" abstract & RESEARCH DISCLOSURE, vol. 195, no. 013, 10 July 1980 (1980-07-10), EMSWORTH, GB</p>	1
A	<p>US 5 980 584 A (MU-III LIM ET AL.) 9 November 1999 (1999-11-09) examples 3,8,10; tables 6,7</p>	1-9
A	<p>WO 99 66890 A (HENKEL KGAA ET AL.) 29 December 1999 (1999-12-29) page 8, last paragraph page 9 -page 10</p>	1-9
A	<p>DE 197 57 510 A (HENKEL KGAA) 24 June 1999 (1999-06-24) page 4, line 13</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In: International Application No

PCT/EP 00/12847

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9929285 A	17-06-1999	DE 19754281 A	10-06-1999
		AU 1563099 A	28-06-1999
		BR 9813418 A	24-10-2000
		CN 1281352 T	24-01-2001
		EP 1035825 A	20-09-2000
		NO 20002896 A	07-06-2000
US 5980584 A	09-11-1999	EP 1006104 A	07-06-2000
WO 9966890 A	29-12-1999	DE 19827000 A	30-12-1999
		AU 4609399 A	10-01-2000
DE 19757510 A	24-06-1999	AU 2161899 A	19-07-1999
		WO 9933435 A	08-07-1999
		EP 1041955 A	11-10-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 29285 A (HENKEL KGAA ET AL.) 17. Juni 1999 (1999-06-17) Seite 9, Absatz 2 Seite 8, Absatz 2 - Absatz 3 Ansprüche 6,7 --- -/--	1-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. März 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/04/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alvarez Alvarez, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198031 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1980-54659C XP002163850 BRISTOL-MYERS CO.: "3-(2,4-Diaminophenoxy)-1,2-propane diol - useful as oxidation coupler for hair dyes" Zusammenfassung & RESEARCH DISCLOSURE, Bd. 195, Nr. 013, 10. Juli 1980 (1980-07-10), EMSWORTH, GB	1
A	US 5 980 584 A (MU-III LIM ET AL.) 9. November 1999 (1999-11-09) Beispiele 3,8,10; Tabellen 6,7	1-9
A	WO 99 66890 A (HENKEL KGAA ET AL.) 29. Dezember 1999 (1999-12-29) Seite 8, letzter Absatz Seite 9 -Seite 10	1-9
A	DE 197 57 510 A (HENKEL KGAA) 24. Juni 1999 (1999-06-24) Seite 4, Zeile 13	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/12847

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9929285 A	17-06-1999	DE 19754281 A	10-06-1999
		AU 1563099 A	28-06-1999
		BR 9813418 A	24-10-2000
		CN 1281352 T	24-01-2001
		EP 1035825 A	20-09-2000
		NO 20002896 A	07-06-2000
US 5980584 A	09-11-1999	EP 1006104 A	07-06-2000
WO 9966890 A	29-12-1999	DE 19827000 A	30-12-1999
		AU 4609399 A	10-01-2000
DE 19757510 A	24-06-1999	AU 2161899 A	19-07-1999
		WO 9933435 A	08-07-1999
		EP 1041955 A	11-10-2000